

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/096810 A1

(51) 国際特許分類: **A01N 41/08**, 57/20, 59/00,
59/08, 61/00, C02F 1/50, 1/54, 5/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06366

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 21 日 (21.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-148123 2002 年 5 月 22 日 (22.05.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田
工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.)
[JP/JP]; 〒160-8383 東京都 新宿区 西新宿三丁目 4 番
7 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 常木 孝男
(TSUNEKI, Takao) [JP/JP]; 〒160-8383 東京都 新宿区
西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo

(JP). 永井 直宏 (NAGAI, Naohiro) [JP/JP]; 〒160-8383
東京都 新宿区 西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業
株式会社内 Tokyo (JP). 守田 聡 (MORITA, Akira)
[JP/JP]; 〒160-8383 東京都 新宿区 西新宿三丁目
4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 内田 隆
彦 (UCHIDA, Takahiko) [JP/JP]; 〒160-8383 東京都 新
宿区 西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内
Tokyo (JP).

(74) 代理人: 内山 充 (UCHIYAMA, Mitsuru); 〒101-0041
東京都 千代田区 神田須田町一丁目 4 番 1 号 T S I
須田町ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, JP, KR, MX, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (CZ, DE, ES, FR, GB,
IT, NL, PT, SK).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR PREVENTION OF SLIME AND METHOD FOR PREVENTING SLIME

(54) 発明の名称: スライム防止用組成物及びスライム防止方法

(57) Abstract: A composition for the prevention of a slime, characterized in that it comprises a chlorine-containing oxidizing agent, a sulfamic acid based compound, and an anionic polymer or phosphonic acid based compound; and a method for preventing a slime, characterized in that it comprises adding the composition for the prevention of a slime to a water system. The composition for the prevention of a slime can be used for effectively preventing a trouble resulting from a slime by the use of a small amount of a drug, in a cooling water system, a heat generating system, a paper pulping process water system, a dust collecting water system, a scrubber water system and the like.

(57) 要約: 塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物、及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物を含有することを特徴とするスライム防止用組成物、並びに、水系に前記スライム防止用組成物を添加することを特徴とするスライム防止方法が開示されており、前記スライム防止用組成物の使用により、冷却水系、蓄熱水系、紙パルプ工程水系、集じん水系、スクラバー水系などにおいて、少量の薬剤を用いてスライムに起因する障害を効果的に防止することができる。



WO 03/096810 A1

明細書

スライム防止用組成物及びスライム防止方法

技術分野

5 本発明は、スライム防止用組成物及びスライム防止方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、冷却水系、蓄熱水系、紙パルプ工程水系、集じん水系、スクラバー水系などにおいて、少量の薬剤を用いてスライムに起因する障害を効果的に防止することができるスライム防止用組成物及びスライム防止方法に関する。

10

背景技術

冷却水系、紙パルプ工程水系、集じん水系、スクラバー水系などにおいては、水資源の不足に伴う水の有効利用の観点から、開放循環冷却水系の高濃縮運転における強制ブロー量の削減など、水の高度利用が行われている。このように
15 水を高度に利用した場合には、溶存塩類や栄養源の濃縮などにより水質が悪化し、細菌、黴、藻類などの微生物群に、土砂、塵埃などが混ざり合って形成されるスライムが発生し、熱交換器における熱効率の低下や通水の悪化を引き起こし、またスライム付着下部において、機器や配管の局部腐食を誘発する。

そこで、このようなスライムによる障害を防止するために、種々の抗菌剤の
20 利用が提案されている。例えば、特公昭41-15116号公報には、処理水流中の微生物の生長を抑制する方法として、次亜塩素酸塩とスルファミン酸塩の溶液を混合して反応せしめてN-クロロスルファミン酸塩の反応生成物溶液を作り、この溶液を水性処理流に供給する方法が提案されている。冷却水の高度利用がさらに進んだ場合には、スライムによる障害が激しくなり、抗菌剤の
25 必要添加濃度が上昇する。しかし、酸化性抗菌剤の場合は、金属腐食を生ずる危険性が増すので、添加濃度を増加する余地はほとんどない。さらに、酸化性抗菌剤は、酸化力は強いがスライムに対する浸透力に乏しいために、いったんスライム障害が発生すると、その進行を阻止することは困難である。

特開平7-206609号公報には、含窒素ハロゲン化合物を有効成分とす

る新規な殺菌剤として、タウリンクロラミンなどが提案されている。有機系殺菌剤は、酸化力がないか又は極めて低く、スライムに対する浸透力が強いために、いったんスライム障害が発生した場合でもその進行を阻止することは可能である。しかし、選定する薬剤によって、細菌、黴、藻類などのスライムの構成要素に対して有効なスペクトルが異なる。また、薬剤コストが酸化性抗菌剤と比較してはるかに高価なために、処理コストの大幅な増加を伴う。

このために、スライム障害の激しい条件においても、細菌、黴、藻類などのあらゆるスライムの構成要素に対して少量の添加で有効であり、低コストでスライムを防止することができるスライム防止剤及びスライム防止方法が求められている。

本発明は、冷却水系、蓄熱水系、紙パルプ工程水系、集じん水系、スクラバー水系などにおいて、少量の薬剤を用いてスライムに起因する障害を効果的に防止することができるスライム防止用組成物及びスライム防止方法を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物及びホスホン酸化合物若しくはアニオン性ポリマーを含む薬剤は、塩素系酸化剤が安定に保たれ、細菌、黴、藻類などのスライム構成要素に対して、優れたスライム防止効果を発揮することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物を含有することを特徴とするスライム防止用組成物、

(2) アニオン性ポリマーが、500～50,000の重量平均分子量を有する第1項記載のスライム防止用組成物、

(3) スライム防止用組成物が、12以上のpHを有し、かつ該組成物の総重量に対し、(a) 有効塩素含有量1～8重量%の次亜塩素酸ナトリウム、

(b) 1.5～9重量%のスルファミン酸、(c) 2.5～20重量%の水酸

化ナトリウム及び（d）固形分濃度0.5～4重量%のアニオン性ポリマー少なくとも1種又は固形分濃度0.5～4重量%のホスホン酸化合物少なくとも1種よりなることを特徴とする第1項記載のスライム防止用組成物、

（4）スライム防止用組成物が、A、B 2成分よりなり、成分Aがその総重量
5 に対し（a）有効塩素含有量1～8重量%の次亜塩素酸ナトリウム、（b）1.5～9重量%のスルファミン酸、（c）2.5～20重量%の水酸化ナトリウムよりなり、成分Bがその総重量に対し（d）固形分濃度10～60重量%のアニオン性ポリマー少なくとも1種又は固形分濃度10～60重量%のホスホン酸化合物少なくとも1種よりなり、かつ成分AのpHが12以上であることを特徴とする第1項記載のスライム防止用組成物、
10

（5）アニオン性ポリマーが、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸、アクリル酸と2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロパンスルホン酸との共重合物、アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合物、アクリル酸とイソプレンスルホン酸との共重合物、アクリル酸とメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合物、アクリル酸とメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとイソプロピレンスルホン酸の共重合物及びマレイン酸とペンテンとの共重合物ならびに前記アニオン性ポリマーのアルカリ金属塩及び前記アニオン性ポリマーのアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる重合物の少なくとも1種であり、かつ500～50,000の重量平均分子量を有することを特徴
15 とする第3項記載のスライム防止用組成物、
20

（6）塩素系酸化剤が、塩素、次亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸アルカリ金属塩及び塩素酸アルカリ金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする第1項記載のスライム防止用組成物、

（7）スルファミン酸化合物が、スルファミン酸、N-メチルスルファミン酸、
25 N, N-ジメチルスルファミン酸及びN-フェニルスルファミン酸ならびに前記スルファミン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする第1項記載のスライム防止用組成物、

（8）ホスホン酸化合物が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン

酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸、ニトリロトリメチレンホスホン酸及びエチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸ならびに前記ホスホン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする第1項記載のスライム防止用組成物、

(9) 水系に、塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物よりなるスライム防止用組成物を添加することを特徴とする水系のスライム防止方法、

(10) スライム防止用組成物が、12以上のpHを有し、かつ該組成物の総重量に対し、(a) 有効塩素含有量1-8重量%の次亜塩素酸ナトリウム、(b) 1.5-9重量%のスルファミン酸、(c) 2.5-20重量%の水酸化ナトリウム及び(d) 固形分濃度0.5-4重量%の少なくとも1種のアニオン性ポリマー又は固形分濃度0.5-4重量%のホスホン酸化合物少なくとも1種よりなることを特徴とする第9項記載のスライム防止方法、

(11) スライム防止用組成物が、A、B 2成分よりなり、成分Aがその総重量に対し(a) 有効塩素含有量1-8重量%の次亜塩素酸ナトリウム、(b) 1.5-9重量%のスルファミン酸、(c) 2.5-20重量%の水酸化ナトリウムよりなり、成分Bがその総重量に対し(d) 固形分濃度10-60重量%の少なくとも1種のアニオン性ポリマー又は固形分濃度10-60重量%のホスホン酸化合物少なくとも1種よりなり、かつ成分AのpHが12以上であることを特徴とする第9項記載のスライム防止方法、

(12) 水系が冷却水系、蓄熱水系、紙パルプ工程水系、集じん水系、スクラバー水系である第9項記載のスライム防止方法、
を提供するものである。

25

図面の簡単な説明

Fig. 1は本発明の実施例及び比較例において用いた装置の説明図である。

図中符号は1は水槽、2は循環ポンプ、3はカラム、4は薬剤貯留槽、5は薬注ポンプ、6はバルブである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のスライム防止用組成物は、塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物を含有する。本発明のスライム防止方法においては、水系に、塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物を添加する。

本発明に用いる塩素系酸化剤としては、例えば、塩素、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウムなどの次亜塩素酸アルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウムなどの次亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウムなどの亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸バリウムなどの亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ニッケルなどの他の亜塩素酸金属塩、塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウムなどの塩素酸アルカリ金属塩、塩素酸カルシウム、塩素酸バリウムなどの塩素酸アルカリ土類金属塩などを挙げることができる。これらの塩素系酸化剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらの中で、次亜塩素酸塩は取り扱いが容易なので、好適に用いることができる。

本発明に用いるスルファミン酸化合物は、一般式〔1〕で表される化合物またはその塩である。



ただし、一般式〔1〕において、 R^1 及び R^2 は、水素又は炭素数1～8の炭化水素基である。このようなスルファミン酸化合物としては、例えば、 R^1 と R^2 がともに水素であるスルファミン酸のほかに、N-メチルスルファミン酸、N,N-ジメチルスルファミン酸、N-フェニルスルファミン酸などを挙げることができる。本発明に用いるスルファミン酸化合物の内、前記化合物の塩として

は、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩、マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩などの他の金属塩、アンモニウム塩及びグアニジン塩などを挙げることができる。

- 5 本発明に用いるアニオン性ポリマーは、重量平均分子量が500～50,000であることが好ましく、1,000～30,000であることがより好ましく、1,500～20,000であることがさらに好ましい。

- 本発明に用いるアニオン性ポリマーを与える原料モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びこれらの不飽和カルボン酸の塩、
- 10 例えば、ナトリウム塩やカリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩やマグネシウム塩などのアルカリ土類金属塩、さらには無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸の無水物などを挙げることができる。これらのモノマーは単独で重合することができ、2種以上を共重合することもでき、あるいは、該モノマー1種以上とその他の共重合可能なモノマー1種以上とを共重合させることも
- 15 できる。他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、不飽和アルコール、不飽和カルボン酸エステル、アルケン、スルホン酸基を有するモノマーなどを挙げることができる。不飽和アルコールとしては、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコールなどを挙げることができる。不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどを挙げることができる。アルケンとしては、例えば、イソブチレン、*n*-ブチレン、ジイソブチレン、ペンテンなどを挙げることができる。スルホン酸基を有するモノマーとしては、例
- 20 えば、ビニルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アリロキシ-1-プロパンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、スチレンスルホン酸などを挙げることができる。本発明に使用するアニオン性ポリマーの例としては、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸、アクリル酸と2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロパンスルホン酸との共重合物、アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合物、アクリル酸とイソプレンスルホン酸との共重合物、アクリル酸とメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合物、アクリル酸と
- 25

メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとイソプロピレンスルホン酸の共重合物、マレイン酸とペンテンとの共重合物、前記アニオン性ポリマーのアルカリ金属塩及び前記アニオン性ポリマーのアルカリ土類金属塩などを挙げることができる。水中のアニオン性化合物の濃度は固形分として、1 mg/L 以上、好ましくは 3 mg/L 以上である。

本発明に用いるホスホン酸化合物としては、例えば、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸、ニトリロトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸又は前記ホスホン酸の塩などを挙げることができる。本発明において、ホスホン酸化合物は遊離の酸として用いることができ、あるいは、塩として用いることもできる。ホスホン酸の塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などのアルカリ土類金属塩などを挙げることができる。ホスホン酸の塩は、酸の特性成分である水素が完全に置換された正塩であってもよく、酸成分の水素の一部が残っている酸性塩であってもよい。これらのホスホン酸及びその塩は、1 種を単独で用いることができ、あるいは、2 種以上を組み合わせ用いることもできる。水中のホスホン酸化合物の濃度は固形分として、1 mg/L 以上、好ましくは 3 mg/L 以上である。

本発明のスライム防止用組成物の剤型に特に制限はなく、例えば、塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物のいずれか一つの化合物よりなる 1 液型薬剤とすることができ、あるいは、各成分を 2 液に分けた 2 液型薬剤とすることもできる。2 液型薬剤としては、例えば、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物を含有する A 液と、アニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物を含有する B 液からなる 2 液型薬剤などを挙げることができる。

1 液型薬剤とする場合は、塩素系酸化剤の安定性を保つために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリを添加して、pH 12 以上に調整することが好ましく、pH 13 以上に調整することがより好ましい。2 液型薬剤とする場合は、同様に塩素系酸化剤を含有する剤を pH 12 以上に調整することが好まし

く、pH 1.3 以上に調整することがより好ましい。

本発明のスライム防止用組成物の 1 液型薬剤の一つの態様においては、該組成物の pH が 1.2 以上であり、該組成物が組成物総重量に対し、(a) 有効塩素含有量 1 - 8 重量% 好ましくは 3 - 6 重量% の次亜塩素酸ナトリウム、

5 (b) 1.5 - 9 重量% 好ましくは 4.5 - 7 重量% のスルファミン酸、

(c) 2.5 - 20 重量% 好ましくは 7.5 - 15 重量% の水酸化ナトリウム及び (d) 固形分濃度 0.5 - 4 重量% 好ましくは 1.5 - 3 重量% のアニオン性ポリマー少なくとも 1 種又は固形分濃度 0.5 - 4 重量% 好ましくは 1.5 - 3 重量% のホスホン酸化合物少なくとも 1 種を含有する。本発明のスラ

10 イム防止用組成物の 2 液型薬剤の一つの態様においては、該組成物が A、B 2 成分よりなり、成分 A がその総重量に対し (a) 有効塩素含有量 1 - 8 重量% 好ましくは 3 - 6 重量% の次亜塩素酸ナトリウム、(b) 1.5 - 9 重量% 好ましくは 4.5 - 7 重量% のスルファミン酸、(c) 2.5 - 20 重量% 好ましくは 7.5 - 15 重量% の水酸化ナトリウムよりなり、B 成分がその総重量
15 に対し (d) 固形分濃度 10 - 60 重量% のアニオン性ポリマー少なくとも 1 種又は固形分濃度 10 - 60 重量% のホスホン酸化合物少なくとも 1 種よりなり、成分 A の pH が 1.2 以上である。

本発明のスライム防止用組成物及びスライム防止方法によれば、殺菌効果が得られないような低濃度の組成物の添加量であっても、優れたスライム付着防
20 止効果とスラッジ堆積防止効果が発現する。従来のように、殺菌や消毒を目的とする場合には、高濃度の薬剤の添加が必要であった。スライムは、配管や熱交換器伝熱管に付着する微生物フロックと土砂などの無機物が混在した汚れであり、スラッジは、水槽の底や熱交換器仕切板に溜まった微生物フロックと土砂などの無機物が混在した汚れである。スライムの付着やスラッジの堆積は、
25 スケール、土砂、腐食生成物などの無機物粒子の成長、凝集と、微生物の増殖、凝集とが同時に進行して、微細な浮遊物が次第に大きくなるとともに、微生物の生成する粘質物による無機物粒子の包含、いわゆるバイオフィロケーションによって浮遊物が粗大化し、スライムの付着やスラッジの堆積が起こると考えられる。本発明のスライム防止剤及びスライム防止方法によれば、バイオフ

ロキュレーションを阻害する成分と、無機物の分散作用やキレート効果による封鎖作用を示す成分の相乗効果が発現し、スライム付着とスラッジ堆積が効果的に防止されるものと推定される。

実施例

- 5 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

Fig. 1 は、実施例及び比較例において用いた装置の説明図である。保有水量 15 L の水槽 1 から、循環ポンプ 2 を用いて流量 10 L / 分で試験水をカラム 3 に通水し、水槽に戻した。カラム 3 には、支持棒にスライム付着量を測定するために表面積 40 cm² の合成ゴム製のテストボードを装着した。

- 10 水槽 4 にあらかじめ調製した補給用の試験液を貯留し、薬注ポンプ 5 を用いて 5 mL / 分で水槽 1 へ注入した。補給用の試験液は、活性炭層を通して脱塩素した水道水に、塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウムを添加してカルシウム硬度 150 mgCaCO₃ / L、酸消費量 (pH 4.8) 150 mgCaCO₃ / L とした。また、
15 微生物の栄養源として、クエン酸 100 mg / L を添加した。これに供試薬剤を添加し、さらに水酸化ナトリウムを添加して pH を 8.5 に調整した。

試験開始時に、水槽 1 の中の水の濁度が 50 度となるように汚れを投入した。汚れは、千葉地区工業用水のろ過器の逆洗排水の濃縮液を用いた。試験開始 48 時間後と 96 時間後に、それぞれ濁度 25 相当の汚れを水槽 1 に投入した。

- 20 試験開始 48 時間後、72 時間後及び 120 時間後に、循環水中の細菌数と濁度を測定した。また、試験開始 120 時間後にカラム 3 に装着した合成ゴム製のテストボードを取り外し、テストボードに付着していたスライムをはがして 105 °C で恒量になるまで乾燥したのち重量を測定し、スライム付着量を求めた。

- 25 また、試験開始 120 時間後に水槽 1 の下部のバルブ 6 を開いて水槽中の水を排出したのちバルブを再び閉めた。次いで、水槽に純水 200 mL を添加し、水槽の下部に堆積している汚れをブラシを用いて懸濁させ、バルブを開いてこの懸濁水を採取し、汚れを遠心分離機を用いて集めたのち、105 °C で恒量になるまで乾燥して重量を測定し、スラッジ堆積量を求めた。

供試薬剤のA成分として、従来よりスライム防止剤として使用されている有効塩素12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液40重量%、スルファミン酸8重量%、水酸化ナトリウム10重量%及び水42重量%からなる混合液を用いた。供試薬剤のB成分として、アニオン性ポリマー又はホスホン酸を用いた。

5 比較例1

補給用の試験液の代わりに、活性炭層を通して脱塩素した水道水に、塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウムを添加して、カルシウム硬度 $150\text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ 、酸消費量(pH4.8) $150\text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ とし、さらに微生物の栄養源としてクエン酸 $100\text{ mg}/\text{L}$ を添加し、水酸化ナトリウム水溶液でpHを8.5に調整した補給水を用い、120時間の試験を行った。

循環水中の細菌数は、48時間後 1.7×10^5 個/mL、72時間後 1.2×10^5 個、120時間後 1.3×10^5 個/mLであった。循環水の濁度は、48時間後3.5度、72時間後2.1度、120時間後2.8度であった。120時間後、スライム付着量は $20.0\text{ mg}/\text{dm}^2$ であり、スラッジ堆積量は 94.4 mg であった。

実施例1

補給用の試験液に供試薬剤のA成分を有効塩素として $5\text{ mg}/\text{L}$ 、B成分としてポリマレイン酸〔グレートレイクスケミカル社、ベルクレン、重量平均分子量2730〕を固形分として $5\text{ mg}/\text{L}$ を添加して、120時間の試験を行った。

20 循環水中の細菌数は、48時間後 2.8×10^6 個/mL、72時間後 2.4×10^7 個、120時間後 3.2×10^7 個/mLであった。循環水の濁度は、48時間後9.5度、72時間後10.2度、120時間後12.2度であった。120時間後、スライム付着量は $1.0\text{ mg}/\text{dm}^2$ 、防止率95.0%であり、スラッジ堆積量5.2mg、防止率94.5%であった。

25 実施例2

B成分としてポリマレイン酸の代わりにマレイン酸-イソブチレン共重合物〔(株)クラレ、イソバン、重量平均分子量10800〕を用いた以外は、実施例1と同じ試験を行った。

実施例3

B成分としてポリマレイン酸の代わりにアクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合体 [(株)日本触媒、アクアリックGL、重量平均分子量10700] を用いた以外は、実施例1と同じ試験を行った。

実施例4

- 5 B成分としてポリマレイン酸の代わりに1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 [モンサント社、デクエスト2010] を用いた以外は、実施例1と同じ試験を行った。

実施例5

- 10 B成分としてポリマレイン酸の代わりに2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸 [バイエル社、バイヒビットAM] を用いた以外は、実施例1と同じ試験を行った。

実施例6

- 15 B成分としてポリマレイン酸の代わりにヒドロキシホスホノ酢酸 [グレートレイクスケミカル社、ベルコア575] を用いた以外は、実施例1と同じ試験を行った。

比較例2

補給用の試験液に、供試薬剤としてA成分を有効塩素として5mg/Lのみを添加した以外は、実施例1と同じ試験を行った。

- 20 循環水中の細菌数は、48時間後 1.4×10^5 個/mL、72時間後 2.2×10^6 個、120時間後 2.8×10^6 個/mLであった。循環水の濁度は、48時間後5.7度、72時間後5.4度、120時間後5.7度であった。120時間後、スライム付着量は 8.7 mg/dm^2 、防止率56.5%であり、スラッジ堆積量35.5mg、防止率62.4%であった。

比較例3

- 25 A成分の添加量を有効塩素として10mg/Lとした以外は、比較例2と同じ試験を行った。

比較例4

補給用の試験液に、供試薬剤としてB成分であるマレイン酸-イソブチレン共重合体 [(株)クラレ、イソバン] を固形分として5mg/Lのみを添加した以

外は、実施例 1 と同じ試験を行った。

比較例 5

マレイン酸－イソブチレン共重合体 [(株)クラレ、イソバン] の添加量を固形分として 10 mg/L とした以外は、比較例 4 と同じ試験を行った。

5 比較例 6

補給用の試験液に、供試薬剤として B 成分である アクリル酸－ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合体 [(株)日本触媒、アクアリック GL] を固形分として 5 mg/L のみを添加した以外は、実施例 1 と同じ試験を行った。

比較例 7

- 10 アクリル酸－ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合体 [(株)日本触媒、アクアリック GL] の添加量を固形分として 10 mg/L とした以外は、比較例 6 と同じ試験を行った。

比較例 8

- 15 補給用の試験液に、供試薬剤として B 成分である 1－ヒドロキシエチリデン－1,1－ジホスホン酸 [モンサント社、デクエスト 2010] を固形分として 5 mg/L のみを添加した以外は、実施例 1 と同じ試験を行った。

比較例 9

- 20 1－ヒドロキシエチリデン－1,1－ジホスホン酸 [モンサント社、デクエスト 2010] の添加量を固形分として 10 mg/L とした以外は、比較例 8 と同じ試験を行った。

比較例 10

補給用の試験液に、供試薬剤として B 成分である 2－ホスホノブタン－1,2,4－トリカルボン酸 [バイエル社、バイヒビット AM] を固形分として 5 mg/L のみを添加した以外は、実施例 1 と同じ試験を行った。

- 25 比較例 11

2－ホスホノブタン－1,2,4－トリカルボン酸 [バイエル社、バイヒビット AM] の添加量を固形分として 10 mg/L とした以外は、比較例 10 と同じ試験を行った。

比較例 12

補給用の試験液に、供試薬剤としてB成分であるヒドロキシホスホノ酢酸〔グレートレイクスケミカル社、ベルコア 5 7 5〕を固形分として 5 mg/L のみを添加した以外は、実施例 1 と同じ試験を行った。

比較例 1 3

- 5 ヒドロキシホスホノ酢酸〔グレートレイクスケミカル社、ベルコア 5 7 5〕の添加量を固形分として 1 0 mg/L とした以外は、比較例 1 2 と同じ試験を行った。

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 1 3 のスライム付着とスラッジ堆積の結果を第 1 表に、循環水中の細菌数を第 2 表に、循環水の濁度を第 3 表に示す。

第1表

	A成分 (有効塩素 として) (mg/L)	B成分		スライム付着		スラッジ堆積	
		種類	固形分 濃度 (mg/L)	量 (mg/dm ²)	防止率 (%)	量 (mg)	防止率 (%)
比較例1	—	—	—	20.0	—	94.4	—
実施例1	5	ポリマレイン酸	5	1.0	95.0	5.2	94.5
実施例2	5	マレイン酸-イソブチレン共重合物	5	1.6	92.0	6.5	93.1
実施例3	5	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合物	5	1.8	91.0	7.2	92.4
実施例4	5	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	5	1.7	91.5	5.5	94.2
実施例5	5	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	5	2.0	90.0	6.8	92.8
実施例6	5	ヒドロキシホスホノ酢酸	5	1.9	90.5	7.6	92.0
比較例2	5	—	—	8.7	56.5	35.5	62.4
比較例3	10	—	—	4.2	79.0	18.2	80.7
比較例4	—	マレイン酸-イソブチレン共重合物	5	19.0	5.0	60.3	36.1
比較例5	—	マレイン酸-イソブチレン共重合物	10	16.5	17.5	48.7	48.4
比較例6	—	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合物	5	18.4	8.0	65.5	30.5
比較例7	—	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合物	10	17.7	11.5	40.3	57.3
比較例8	—	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	5	17.3	13.5	42.8	54.7
比較例9	—	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	10	16.1	19.5	39.6	58.1
比較例10	—	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	5	19.2	4.0	55.5	41.2
比較例11	—	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	10	16.5	17.5	48.8	48.3
比較例12	—	ヒドロキシホスホノ酢酸	5	18.7	6.5	57.6	39.0
比較例13	—	ヒドロキシホスホノ酢酸	10	16.5	4.0	51.1	45.9

第2表

	A成分 (有効塩素 として) (mg/L)	B成分		循環水中の細菌数 (個/mL)		
		種類	固形分 濃度 (mg/L)	48 時間後	72 時間後	120 時間後
比較例1	—	—	—	1.7×10^5	1.2×10^5	1.3×10^5
実施例1	5	ポリマレイン酸	5	2.8×10^6	2.4×10^7	3.2×10^7
実施例2	5	マレイン酸-イソブチレン共重合物	5	7.5×10^5	4.2×10^6	4.8×10^6
実施例3	5	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合物	5	3.7×10^6	4.8×10^6	6.2×10^6
実施例4	5	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	5	3.3×10^6	3.2×10^6	4.2×10^6
実施例5	5	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	5	4.3×10^6	2.9×10^6	3.2×10^6
実施例6	5	ヒドロキシホスホノ酢酸	5	4.7×10^6	2.6×10^6	2.8×10^6
比較例2	5	—	—	1.4×10^5	2.2×10^6	2.8×10^6
比較例3	10	—	—	4.3×10^5	7.4×10^6	7.2×10^6
比較例4	—	マレイン酸-イソブチレン共重合物	5	2.9×10^5	3.5×10^5	3.8×10^5
比較例5	—	マレイン酸-イソブチレン共重合物	10	3.4×10^5	3.9×10^5	7.2×10^5
比較例6	—	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合物	5	7.2×10^5	3.6×10^5	4.2×10^5
比較例7	—	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合物	10	6.6×10^5	4.6×10^5	3.8×10^5
比較例8	—	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	5	7.2×10^5	5.5×10^5	4.9×10^5
比較例9	—	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	10	1.3×10^6	4.9×10^5	6.8×10^5
比較例10	—	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	5	6.7×10^5	8.4×10^5	4.2×10^5
比較例11	—	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	10	3.8×10^6	8.9×10^5	7.6×10^5
比較例12	—	ヒドロキシホスホノ酢酸	5	4.8×10^5	5.5×10^5	7.2×10^5
比較例13	—	ヒドロキシホスホノ酢酸	10	6.6×10^5	3.5×10^5	4.9×10^5

第3表

	A成分 (有効塩素 として) (mg/L)	B成分		循環水の濁度 (度)		
		種類	固形分 濃度 (mg/L)	48 時間後	72 時間後	120 時間後
比較例1	—	—	—	3.5	2.1	2.8
実施例1	5	ポリマレイン酸	5	9.5	10.2	12.2
実施例2	5	マレイン酸-イソプロピレン共重合物	5	8.6	7.7	15.2
実施例3	5	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスル ホン酸共重合物	5	8.8	11.2	14.4
実施例4	5	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	5	9.1	9.3	11.8
実施例5	5	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	5	8.3	9.5	14.3
実施例6	5	ヒドロキシホスホノ酢酸	5	8.0	8.5	10.9
比較例2	5	—	—	5.7	5.4	5.7
比較例3	10	—	—	5.5	5.7	9.7
比較例4	—	マレイン酸-イソプロピレン共重合物	5	3.9	3.6	3.9
比較例5	—	マレイン酸-イソプロピレン共重合物	10	4.2	4.5	3.6
比較例6	—	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスル ホン酸共重合物	5	3.8	3.5	4.2
比較例7	—	アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスル ホン酸共重合物	10	4.1	4.1	3.8
比較例8	—	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	5	3.7	3.6	3.9
比較例9	—	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	10	3.7	3.9	4.5
比較例10	—	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	5	3.9	4.1	4.6
比較例11	—	2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸	10	4.3	3.8	4.2
比較例12	—	ヒドロキシホスホノ酢酸	5	4.1	4.5	4.1
比較例13	—	ヒドロキシホスホノ酢酸	10	4.3	4.7	4.5

第1表に見られるように、スライム防止剤を添加しない比較例1に比べて、次亜塩素酸ナトリウムとスルファミン酸を含有するA成分を有効塩素として5 mg/Lと、アニオン性ポリマー又はホスホン酸からなるB成分を固形分として5 mg/Lを併用した実施例1～6では、スライム付着量、スラッジ堆積量ともに10分の1以下であり、スライム付着についても、スラッジ付着についても、防止率はすべて90%を超えている。第2表に見られるように、実施例1～6では、循環水中の細菌数が比較的多く、スライム防止剤は殺菌効果を示すような濃度でないにもかかわらず、スライム付着防止効果とスラッジ堆積防止効果が発現していることが分かる。さらに、第3表に見られるように、実施例1～6では、循環水の濁度が比較的高く、循環水中に懸濁物質が比較的多量に存在するにもかかわらず、懸濁物質のフロック化が起こらず、スライムとして付着したり、スラッジとして堆積することが防がれていることが分かる。

B成分を添加することなく、A成分を有効塩素として5 mg/Lのみを添加した比較例2では、スライム付着防止率、スラッジ堆積防止率ともに約60%にとどまっている。A成分の添加量を有効塩素として10 mg/Lに倍増した比較例3でも、スライム付着防止率、スラッジ堆積防止率はともに約80%であり、実施例1～6においては、A成分とB成分を併用することにより相乗効果が発現していることが分かる。また、比較例2～3における循環水の濁度が実施例1～6における循環水の濁度より低いことも、水中に留まる懸濁物質が少なく、フロック化してスライムとして付着又はスラッジとして堆積したことを裏付けている。

A成分を添加することなく、アニオン性ポリマー又はホスホン酸からなるB成分のみを固形分として5 mg/L又は10 mg/L添加した比較例4～13では、スライム付着防止率、スラッジ堆積防止率ともに低く、これらの結果からもA成分とB成分を併用した実施例1～6においては、相乗効果が発現していることが分かる。比較例4～13では、スラッジ堆積防止効果よりも、スライム付着防止効果の方がさらに劣っている。また、比較例4～13では、循環水の濁度が実施例1～6、比較例2～3よりも低く、水中に留まる懸濁物質がさらに少なくなっていることが分かる。

第2表に見られるように、比較例1の循環水中の細菌数と、比較例2、比較例4、比較例8などの循環水中の細菌数に実質的に差はなく、A成分のみを有効塩素として5 mg/L又はB成分のみを固形分として5 mg/L添加しても、殺菌効果は発現しないことが分かる。本発明方法において、従来技術では良好な殺菌効果が得られないような低い添加濃度でも、良好なスライム付着防止効果やスラッジ堆積防止効果が得られるのは、殺菌効果がなくても、微生物による粘質物の生成の防止や、変性作用によるバイオフィロキュレーションの防止がなされたことを示しており、さらに分散効果や封鎖作用を有する成分の併用により相乗効果が得られたものと考えられる。

10 実施例7

有効塩素12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液40重量%、スルファミン酸8重量%、アニオン性ポリマー又はホスホン酸10%、残りは水酸化ナトリウム及び水の配合組成物を作成した。水酸化ナトリウムの仕込み量を変えることにより配合剤のpHを調製した。遮光して40℃の恒温槽に保存し、一定期間後の有効塩素濃度を測定した。

有効塩素の測定にはHACH社製の残留塩素計ならびに専用試薬を用いた。ポリマレイン酸はグレートレイクスケミカル社のベルクレン（重量平均分子量2730）、マレイン酸-イソブチレン共重合物は（株）クラレのイソバン（重量平均分子量10800）、アクリル酸-ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合物は（株）日本触媒のアクリアックGL（重量平均分子量10700）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸は、モンサント社のデクエスト2010、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸はバイエル社のバイビビットAM、ヒドロキシホスホノ酢酸はグレートレイクスケミカル社のベルコア575を用いた。

25 結果を第4表に示す。

第4表 配合安定性試験結果

配合	配合 pH	7日後	30日後	90日後
		有効塩素残留率 (%)		
次亜塩素酸ナトリウム水溶液のみ	1 4	9 1	5 9	1 8
次亜塩素酸ナトリウム＋スルファミン酸 ＋水酸化ナトリウム	1 4	1 0 0	1 0 0	9 9
	1 3	1 0 0	1 0 0	9 9
	1 2	9 9	9 7	8 9
	1 1	9 0	6 3	2 5
次亜塩素酸ナトリウム＋スルファミン酸 ＋水酸化ナトリウム ＋ポリマレイン酸	1 4	1 0 0	9 9	9 8
	1 3	9 7	9 7	9 4
	1 2	9 8	9 1	7 5
	1 1	7 6	3 3	5
次亜塩素酸ナトリウム＋スルファミン酸 ＋水酸化ナトリウム ＋マレイン酸－イソブチレン共重合物	1 4	1 0 0	9 9	9 9
	1 3	1 0 0	9 9	9 8
	1 2	9 9	9 5	8 6
	1 1	8 3	4 5	8
次亜塩素酸ナトリウム＋スルファミン酸 ＋水酸化ナトリウム ＋アクリル酸－ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸共重合物	1 4	9 8	9 9	9 6
	1 3	9 8	9 4	9 0
	1 2	8 6	5 0	1 5
	1 1	5 1	4	1
次亜塩素酸ナトリウム＋スルファミン酸 ＋水酸化ナトリウム ＋1－ヒドロキシエチリデン－1，1－ジホスホン酸	1 4	1 0 0	9 5	9 0
	1 3	9 8	8 3	6 1
	1 2	9 0	7 8	5 0
	1 1	5 5	8	0
次亜塩素酸ナトリウム＋スルファミン酸 ＋水酸化ナトリウム ＋2－ホスホノブタン－1，2，4－トリカルボン酸	1 4	1 0 0	1 0 0	9 9
	1 3	1 0 0	1 0 0	9 9
	1 2	9 9	9 6	8 7
	1 1	8 5	4 5	8
次亜塩素酸ナトリウム＋スルファミン酸 ＋水酸化ナトリウム ＋ヒドロキシホスホノ酢酸	1 4	1 0 0	1 0 0	9 9
	1 3	9 9	9 9	9 7
	1 2	9 9	9 4	8 3
	1 1	6 2	1 0	2

第4表に見られるように、次亜塩素酸ナトリウム溶液はpH14で、1ヶ月で約60%、3ヶ月で約20%しか有効塩素が残留していなかった。一方、今回作成したいずれの製剤もpHが高い領域において安定性が高く、pH12では3ヵ月後において50%以上、pH13以上では3ヶ月後において90%以上の高い有効塩素の残留が確認された。一方、pH11では非常に不安定であることが確認された。以上のように、塩素系殺菌剤、スルファミン酸若しくはその塩、及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸若しくはその塩を含有する製剤の安定性はpHに依存しており、pH12以上において高い安定性が得られることが分った。

10

産業上の利用可能性

本発明のスライム防止用組成物及びスライム防止方法によれば、殺菌効果を示さないような少量の組成物の添加により、配管や熱交換器、各種機器へのスライムの付着を防止するとともに、水槽や熱交換器の仕切板などに堆積するスラッジを有効に防止することができる。その結果、各種水系で生じるスライムの付着やスラッジの堆積に起因する障害の防止が可能となり、汚れの清掃に要する費用を大幅に節減することができる。

15

請求の範囲

1. 塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物を含有することを特徴とするスライム防止用組成物。

5 2. アニオン性ポリマーが、500～50,000の重量平均分子量を有する請求項1記載のスライム防止用組成物。

3. スライム防止用組成物が、12以上のpHを有し、かつ該組成物の総重量に対し、(a)有効塩素含有量1～8重量%の次亜塩素酸ナトリウム、(b) 1. 5～9重量%のスルファミン酸、(c) 2. 5～20重量%の水酸化ナトリウム及び(d)固形分濃度0.5～4重量%のアニオン性ポリマー少なくとも1種又は固形分濃度0.5～4重量%のホスホン酸化合物少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項1記載のスライム防止用組成物。

4. スライム防止用組成物が、A、B2成分よりなり、成分Aがその総重量に対し(a)有効塩素含有量1～8重量%の次亜塩素酸ナトリウム、(b) 1. 5～9重量%のスルファミン酸、(c) 2. 5～20重量%の水酸化ナトリウムよりなり、成分Bがその総重量に対し(d)固形分濃度10～60重量%のアニオン性ポリマー少なくとも1種又は固形分濃度10～60重量%のホスホン酸化合物少なくとも1種よりなり、かつ成分AのpHが12以上であることを特徴とする請求項1記載のスライム防止用組成物。

20 5. アニオン性ポリマーが、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸、アクリル酸と2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロパンスルホン酸との共重合体、アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合体、アクリル酸とイソプレンスルホン酸との共重合体、アクリル酸とメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、アクリル酸とメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとイソプロピレンスルホン酸の共重合体及びマレイン酸とペンテンとの共重合体ならびに前記アニオン性ポリマーのアルカリ金属塩及び前記アニオン性ポリマーのアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる重合体の少なくとも1種であり、かつ500～50,000の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項3記載のスライム防止用組成物。

6. 塩素系酸化剤が、塩素、次亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸アルカリ金属塩及び塩素酸アルカリ金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のスライム防止用組成物。

7. スルファミン酸化合物が、スルファミン酸、N-メチルスルファミン酸、
5 N, N-ジメチルスルファミン酸及びN-フェニルスルファミン酸ならびに前記スルファミン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のスライム防止用組成物。

8. ホスホン酸化合物が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、
10 2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸、ニトリロトリメチレンホスホン酸及びエチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸ならびに前記ホスホン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のスライム防止用組成物。

9. 水系に、塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物及びアニオン性ポリマー又はホスホン酸化合物よりなるスライム防止用組成物を添加することを特徴とする水系のスライム防止方法。

10. スライム防止用組成物が、12以上のpHを有し、かつ該組成物の総重量に対し、(a)有効塩素含有量1-8重量%の次亜塩素酸ナトリウム、
20 (b) 1.5-9重量%のスルファミン酸、(c) 2.5-20重量%の水酸化ナトリウム及び(d)固形分濃度0.5-4重量%のアニオン性ポリマー少なくとも1種又は固形分濃度0.5-4重量%のホスホン酸化合物少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項9記載のスライム防止方法。

11. スライム防止用組成物が、A、B2成分よりなり、成分Aがその総重量
25 に対し(a)有効塩素含有量1-8重量%の次亜塩素酸ナトリウム、(b) 1.5-9重量%のスルファミン酸、(c) 2.5-20重量%の水酸化ナトリウムよりなり、成分Bがその総重量に対し(d)固形分濃度10-60重量%のアニオン性ポリマー少なくとも1種又は固形分濃度10-60重量%のホスホン酸化合物少なくとも1種よりなり、かつ成分AのpHが12以上である

ことを特徴とする請求項 9 記載のスライム防止方法。

12. 水系が冷却水系、蓄熱水系、紙パルプ工程水系、集じん水系、スクラバー水系である請求項 9 記載のスライム防止方法。

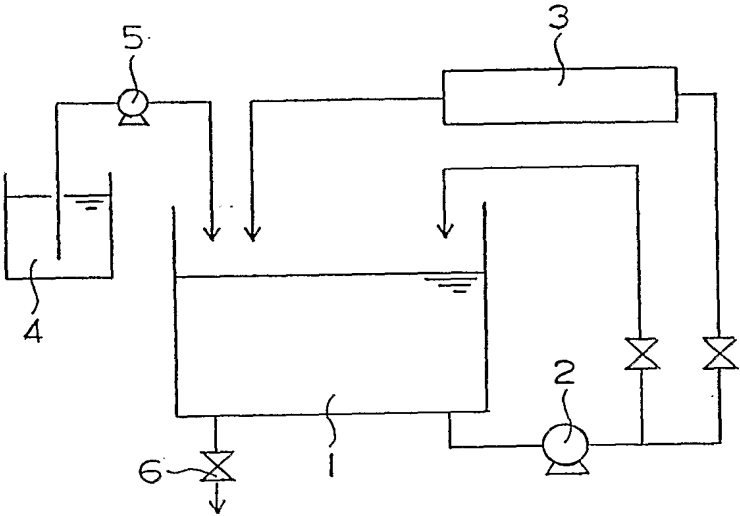


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A01N41/08, 57/20, 59/00, 59/08, 61/00, C02F1/50, 1/54, 5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N41/08, 57/20, 59/00, 59/08, 61/00, C02F1/50, 1/54, 5/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-170687 A (Hakuto Kabushiki Kaisha), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text (Family: none)	1-12
Y	JP 2001-259652 A (Hakuto Kabushiki Kaisha), 25 September, 2001 (25.09.01), Full text (Family: none)	1-12
Y	US 4642194 A (Nalco Chemical Co.), 10 February, 1987 (10.02.87), Full text & JP 62-68598 A	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2003 (13.08.03)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A01N41/08, 57/20, 59/00, 59/08, 61/00
C02F1/50, 1/54, 5/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A01N41/08, 57/20, 59/00, 59/08, 61/00
C02F1/50, 1/54, 5/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-170687 A (伯東株式会社) 2001. 06. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2001-259652 A (伯東株式会社) 2001. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-12
Y	US 4642194 A (Nalco Chemical Company) 1987. 02. 10, 全文 & JP 62-68598 A	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 08. 03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443